

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-122516

(43)Date of publication of application : 06.05.1994

(51)Int.Cl.

C01B 33/18  
B01J 19/00

(21)Application number : 04-272962

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 12.10.1992

(72)Inventor : HASHIMOTO RYUICHI

KANEYASU SEIJI

MAEHARA TAKASHI

## (54) PRODUCTION OF INORGANIC OXIDE PARTICLE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce inorganic oxide particles having controlled particle diameter by hydrolyzing an organometallic compound while controlling the electrical conductivity of a reaction liquid composed of a hydrolysis catalyst, water, an electrolyte and a solvent at the start of the reaction.

CONSTITUTION: A solvent such as methanol is incorporated with a hydrolysis catalyst such as ammonia water in an amount to get a water-content of 0.1-30wt.% and a catalyst content of 1-10wt.% based on the hydrolyzing object. An electrolyte substance such as NaOH is added to the obtained mixture at a liquid temperature of 0-60°C to adjust the electrical conductivity to 0-10ms/cm at the start of the reaction. A methanol solution of a hydrolyzable organometallic compound expressed by the formula  $M(OR)_m$  or  $MR_n(OR)_{k-n}$  [(m) is 1-4; (k) is 1-4;  $n < k$ ; R is alkyl; M is metallic element such as Na, K, Ca, Al, Ti or Zr] is dropped to the above product to synthesize inorganic oxide particles such as SiO<sub>2</sub> particles. The particles are separated by filtration, washed and dried to obtain inorganic oxide particles having particle diameter of 0.1-10 $\mu$ m.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2915224

[Date of registration] 16.04.1999

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the inorganic-oxide particle characterized by controlling a particle diameter by controlling the electrical conductivity at the time of the reaction start of reaction mixture in case the organometallic compound which can be hydrolyzed in the reaction mixture which consists of a hydrolysis catalyst, water, electrolyte matter, and a solvent is understood an added water part and an inorganic-oxide particle is manufactured.

[Claim 2] The manufacture method of the silica particle characterized by controlling a particle diameter by controlling the electrical conductivity at the time of the reaction start of reaction mixture in case alkoxysilane is understood an added water part in ammonia, water, the electrolyte matter, and the reaction mixture that consists of alcohol and a silica particle is manufactured.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the control method of the particle diameter in manufacture of an inorganic-oxide particle in detail about the manufacturing method of an inorganic-oxide particle.

[0002]

[Description of the Prior Art] The following methods are learned from before as the control method of an inorganic-oxide particle, for example, a silica particle diameter.

[0003] For example, the method (JP,63-310714,A) of maintaining uniformly the method (JP,63-112411,A) of controlling a particle diameter or water, and ammonia concentration, and controlling a particle diameter etc. is learned by compounding a silica kind particle beforehand and growing up the silica kind particle. However, by these methods, there was a trouble that repeatability was intricately [ a manufacturing process / simultaneously ] bad.

[0004] How (JP,3-159911,A) to, change the hydrochloric-acid concentration and reaction temperature which are used by the adding-water decomposition reaction on the other hand, and control a particle diameter is also learned. However, by this method, after reaction time tends to start for a long time and finishing a reaction for a short time, a silica particle cannot condense, it cannot become massive and the uniform silica particle of mono dispersion nature cannot be obtained.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the manufacture method of manufacturing the inorganic-oxide particle of arbitrary particle diameters with sufficient control stably.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. solved the problem which the above-mentioned Prior art has, and has inquired wholeheartedly about the method that the inorganic-oxide particle of arbitrary particle diameters can be stably manufactured with sufficient control. Consequently, by controlling the electrical conductivity at the time of the reaction start of adding-water decomposition-reaction liquid, it finds out that a particle diameter is controllable and came to complete this invention.

[0007] Namely, in case this invention understands the organometallic compound which can be hydrolyzed in the reaction mixture which consists of a hydrolysis catalyst, water, electrolyte matter, and a solvent an added water part and manufactures an inorganic-oxide particle It is the manufacture method of the inorganic-oxide particle characterized by controlling a particle diameter by controlling the electrical conductivity at the time of the reaction start of reaction mixture. moreover, other invention In case alkoxysilane is understood an added water part in ammonia, water, the electrolyte matter, and the reaction mixture that consists of alcohol and a silica particle is manufactured It is the manufacture method of the silica particle characterized by controlling a particle diameter by controlling the electrical conductivity at the time of the reaction start of reaction mixture (henceforth conductivity at the time of a start).

[0008] Hereafter, the manufacture method of the inorganic-oxide particle which can control the inorganic-oxide particle diameter of this invention is explained concretely.

[0009] Manufacture of the inorganic-oxide particle of this invention is performed by understanding the organometallic compound (henceforth an organometallic compound) which can be hydrolyzed in the reaction mixture which consists of a solvent, a hydrolysis catalyst, water, and electrolyte matter an added water part.

[0010] Usually, although the particle diameter of an inorganic-oxide particle is controlled by the method of changing the amount of organometallic compounds used for a reaction, it can control a particle diameter by conductivity by the method of this invention at the time of the start of reaction mixture. That is, control of a particle diameter is easily possible, without changing time starting a reaction.

[0011] In this invention, a particle diameter observes an inorganic-oxide particle with a scanning electron microscope, measures the diameter of the longitudinal direction of a particle, and means what computed the diameter of the average.

[0012] It defines as the inverse number of the electric resistance of reaction mixture, and the electrical conductivity of this invention is a unit. It is expressed with S/cm ( $=1/\text{ohm}$ ). Although the electric resistance of a solution cannot generally be said since the change rate of electric resistance changes with dissolved chemical species, it changes with the amounts of the dissolved ion. Moreover, electrical conductivity changes also depending on the ion concentration in reaction mixture, composition of reaction mixture, and the degree of reaction liquid temperature.

[0013] In addition, what is necessary is just to measure it by the conductivity meter (for example, Toa Electronics CM- 11 P) of marketing which consists of a platinum electrode, a hoe chair ton bridge, etc., although measurement of electrical conductivity may use what method.

[0014] Conductivity means the electrical conductivity of the reaction mixture when reaching the reaction temperature which prepared the reaction mixture which consists of a solvent, a hydrolysis catalyst, water, and electrolyte matter, and was chosen suitably at the time of the start in this invention.

[0015] Although control of conductivity may be performed using which component in reaction mixture at the time of this start, it is little, and since the electrolyte matter which may change electrical conductivity a lot does not break down composition of reaction mixture greatly, it is used preferably. That is, maintaining beforehand a solvent, a hydrolysis catalyst, and the mixed liquor of water at reaction temperature, and measuring electrical conductivity, the method of adding the electrolyte matter until it reaches the purpose electrical conductivity is suitable, and simple.

[0016] Although an inorganic-oxide particle diameter is determined by conductivity at the time of the start of reaction mixture, when it changes with synthetic conditions, such as a reaction container to be used, reaction capacity, and addition speed of organometallic compounds, for a certain reason, it is desirable to search for the calibration curve of conductivity and an inorganic-oxide particle diameter beforehand on the synthetic predetermined conditions to be used at the time of a start. if this calibration curve is used -- the time of the start of reaction mixture -- conductivity -- an inorganic-oxide particle diameter -- further -- precision -- good -- and repeatability -- it is controllable to arbitrary high particle size

[0017] if the organometallic compound which is a reaction raw material can be dissolved as a solvent used by this invention and it can mix with water uniformly at a fixed rate, although it will not be restricted especially -- general -- easy -- alcohol, such as an available methanol, ethanol, iso-propanol, and ethylene glycol, -- \*\* -- it is used suitably Moreover, you may mix and use two or more sorts of solvents.

[0018] A hydrolysis catalyst and water are used in this invention. These may use the solution which was single, and could use and mixed both beforehand, respectively. Although it cannot change with the organometallic compound to be used, kinds of solvent, etc. and cannot generally be limited, the content of the water in reaction mixture is suitable if it generally chooses out of 0.1 - 30% of the weight of the range. Although the content of a hydrolysis catalyst cannot change with the organometallic compound to be used, kinds of solvent, etc., either and cannot generally be limited, it is desirable to make it 1 - 10% of the weight of the range. When lower than each range which the concentration of the water in reaction

mixture and a hydrolysis catalyst described above, growth of a particle diameter becomes slow and the inorganic-oxide particle of a uniform particle diameter is not obtained. Moreover, although growth of a particle diameter becomes early in being higher than the above-mentioned range, the inorganic-oxide particle of a uniform particle diameter is not obtained.

[0019] What is necessary is just to determine according to the kind of inorganic-oxide particle made into the purpose, although a well-known base or an acidolysis catalyst can be used as the above-mentioned hydrolysis catalyst.

[0020] When inorganic-oxide particles are a silica, a zirconia, titanias, or these multiple oxides, base hydrolysis catalysts, such as amides, such as amines; dimethylformamides, such as ammonia; propylamine and an aniline, and an acetamide, are used. An inorganic-oxide particle is a multiple-oxide particle containing an alumina or an alumina, and when the grain child using a base hydrolysis catalyst does not generate but a gel object generates. acidolysis catalysts, such as organic acids, such as mineral acids, such as a sulfuric acid and a hydrochloric acid, and an acetic acid, a citric acid, are used.

[0021] Next, it will not be restricted, especially if it is meltable to the above-mentioned solvent and the reaction mixture containing water as electrolyte matter used by this invention, and it is a solvent, a hydrolysis catalyst, water, and the matter that does not react mutually and it is the matter which carries out ionic dissociation in this reaction mixture further. As typical matter, organic salts, such as mineral, such as a sodium hydroxide, a calcium hydroxide, a sodium chloride, an ammonium chloride, and a sodium nitrate, a sodium glutamate, and sodium aspartate, etc. can be mentioned. Two or more sorts may use this electrolyte matter, mixing.

[0022] The content of the electrolyte matter is determined by the value of the electrical conductivity which should be set up, an organometallic compound, the kind of solvent, etc. Generally, it is used so that the electrical conductivity at the time of the reaction start of reaction mixture may serve as 0 - 10 mS/cm's. In being higher than the range which the electrical conductivity at the time of the reaction start of reaction mixture described above, since condensation of a particle becomes easy to take place, it is in the inclination which the inorganic-oxide particle of a uniform particle diameter cannot acquire easily.

[0023] Typically as an organometallic compound which is used for this invention and which can be hydrolyzed, it is general formula  $M(OR)_m$ . [m=1-4]

$MR_n(OR)_k$  [Integer smaller than k=1-4 and n=k]

The low condensate which comes out, understands partially the metal alkoxide expressed or these metal alkoxide an added water part, and is obtained is mentioned. In the above-mentioned general formula M shows metallic elements, such as Na, K, calcium, aluminum, Si, Ti, and Zr, and R shows alkyl groups, such as an ethyl group and a butyl.

[0024] When the organometallic compound which can be hydrolyzed is illustrated concretely, a tetramethoxy silane, A tetrapod ethoxy silane, tetrapod propoxysilane, tetrapod butoxysilane, Alkoxysilane, such as a tetrapod phenoxy silane and phenyl triethoxysilane; A sodium METOKI side, Sodium alkoxides, such as sodium ethoxide; Trinor mull butoxy aluminum, Aluminum alkoxides, such as triisopropoxy aluminum; Tetrapod isopropoxy titanium, Titanium NIUMU alkoxides, such as tetrapod normal butoxy titanium; zirconium alkoxides, such as a tetrapod isopropoxy zirconium and tetra-N-butoxyzirconium, etc. are mentioned.

[0025] these organometallic compounds are independent -- or two or more sorts may be mixed, you may use, and, in the case of the latter, a compound inorganic oxide generates

[0026] In addition, since a particle diameter changes also with the reaction conditions of others, such as a reacting weight of an organometallic compound, like the above-mentioned, when carrying out this invention, it is necessary to fix conditions other than conductivity at the time of a start.

[0027] Although especially the adding-water decomposition-reaction conditions of this invention are not limited, it is made to react at 0-60 degrees C under atmospheric pressure generally.

[0028]

[Effect of the Invention] In case the inorganic-oxide particle of this invention is manufactured, by controlling the electrical conductivity at the time of the reaction start of reaction mixture, the inorganic-oxide particle of arbitrary particle diameters can be especially manufactured with sufficient repeatability

stably in 0.1-10 micrometers.

[0029]

[Example] Although the example which shows this invention below explains concretely, this invention is not limited at all by these examples.

[0030] Methanol 1600ml and 356ml (25 % of the weight) of aqueous ammonia were added into the glass flask with example 1 agitator, the reaction liquid temperature was kept at 10 degrees C, and the electrical conductivity of reaction mixture was doubled with 2.15 S/cm [ sodium-hydroxide (mol / 5 // (L.) / small quantity every ]. \*\*\*\* addition of the 163ml (22 % of the weight) of the methanol solutions of a tetrapod ethoxy silane (the tradename ethyl silicate 28, COL coat chemistry company make) was carried out byml [ 25 //h / in speed ] at this reaction mixture, and the silica particle was compounded. Silica particles were collected from reaction mixture by centrifugal separation or natural sedimentation, and washed by centrifugal separation or the decantation using a lot of solvents.

[0031] The particle diameter of the obtained silica particle was 1.50 micrometers as a result of observation with a scanning electron microscope. Repeat composition repeatability was seen for this reaction 3 times. The result was shown in Table 1.

[0032]

[Table 1]

☒ ID=000002

[0033] In example of comparison 1 example 1, the synthetic result of the silica particle at the time of not performing control with electrical conductivity at the time of the reaction start of reaction mixture was shown in the example 1 of comparison. It carried out like the example 1 except [ all ] having set the addition of the electrolyte matter to 67mmol(s). A result is shown in Table 2.

[0034]

[Table 2]

☒ ID=000003

[0035] In two to example 4 example 1, it carried out like the example 1 except [ all ] having made it conductivity at the time of the start which changes the addition of a sodium hydroxide and is shown in Table 3. A result is combined and is shown in Table 3. It turns out that there is a straight-line relation to conductivity and a particle diameter mostly after this at the time of a start.

[0036]

[Table 3]

☒ ID=000004

[0037] In five to example 9 example 1, it carried out like the example 1 except [ all ] having used the electrolyte matter which changes into a sodium hydroxide and is shown in Table 4. A result is combined and is shown in Table 4.

[0038]

[Table 4]

☒ ID=000005

[0039] In ten to example 13 example 1, it carried out like the example 1 except [ all ] having changed into the tetrapod ethoxy silane and having changed conductivity at the time of a start, using TORIETOKISHI phenylsilane. A result is shown in Table 5. A straight-line relation is mostly accepted in conductivity and a particle diameter at the time of a start.

[0040]

[Table 5]



☒ ID=000006

[0041] Methanol 1600ml and 356ml (25 % of the weight) of aqueous ammonia were added into the example 14 - the glass flask with 16 agitators, the reaction liquid temperature was kept at 20 degrees C, and the electrical conductivity of reaction mixture was doubled with the predetermined value [ sodium-hydroxide (5 mol/l) small quantity every ]. The hydrochloric acid was beforehand added to this reaction mixture 0.1%, \*\*\*\* addition of 163ml (18 % of the weight) of methanol solutions of the tetrapod ethoxy silane (the tradename ethyl silicate 28, COL coat chemistry company make) which carried out preliminary hydrolysis at the room temperature for 2 hours, and the 72ml (9 % of the weight) of the methanol solutions of tetra-n-butoxytitanium (Nippon Soda Co., Ltd. make) was simultaneously carried out at the rate of 25 ml/h, respectively, and the silica-titania particle was compounded. Silica-titania particles were collected from reaction mixture by centrifugal separation or natural sedimentation, and washed by centrifugal separation or the decantation using a lot of solvents.

[0042] The result at the time of changing electrical conductivity at the time of the reaction start of reaction mixture is shown in Table 6. It turns out that there is a straight-line relation to conductivity and a particle diameter mostly after this at the time of a start.

[0043]

[Table 6]

☒ ID=000007

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122516

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/18	Z	7202-4G		
B 0 1 J 19/00	N	9151-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-272962

(22)出願日 平成4年(1992)10月12日

(71)出願人 000003182

徳山曹達株式会社  
山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 橋本 竜一

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72)発明者 兼安 政二

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72)発明者 前原 喬

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54)【発明の名称】 無機酸化物粒子の製造方法

(57)【要約】

【構成】 加水分解触媒、水、電解質物質、及び溶媒よりなる反応液中で加水分解可能な有機金属化合物を加水分解して無機酸化物粒子を製造する際に、反応液の反応開始時の電気伝導度を制御することによって粒子径を制御することを特徴とする無機酸化物粒子の製造方法である。

【効果】 本発明の製造方法により、特に0.1～10  $\mu$ mの範囲で任意の粒子径の無機酸化物粒子を再現性よく安定的に製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 加水分解触媒、水、電解質物質、及び溶媒よりなる反応液中で加水分解可能な有機金属化合物を加水分解して無機酸化物粒子を製造する際に、反応液の反応開始時の電気伝導度を制御することによって粒子径を制御することを特徴とする無機酸化物粒子の製造方法。

【請求項2】 アンモニア、水、電解質物質、及びアルコールよりなる反応液中でアルコキシランを加水分解してシリカ粒子を製造する際に、反応液の反応開始時の電気伝導度を制御することによって粒子径を制御することを特徴とするシリカ粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無機酸化物粒子の製造法に関し、詳しくは無機酸化物粒子の製造における粒子径の制御方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より無機酸化物粒子、例えばシリカ粒子径の制御方法として以下の方法が知られている。

【0003】例えば、シリカ種粒子を予め合成しそのシリカ種粒子を成長させることにより粒子径を制御する方法（特開昭63-112411）、あるいは水及びアンモニア濃度を一定に維持し粒子径を制御する方法（特開昭63-310714）などが知られている。しかしながらこれらの方法では、製造工程が複雑と同時に再現性が悪いという問題点があった。

【0004】一方、加水分解反応で使用する塩酸濃度及び反応温度を変えて粒子径を制御する方法（特開平3-150911）も知られている。しかしながらこの方法では反応時間が長くなり、反応を短時間に終えようとするとシリカ粒子が凝集して塊状となり、単分散性の均一なシリカ粒子を得ることはできない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、任意の粒子径の無機酸化物粒子を制御よく安定的に製造する製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記従来の技術が持つ問題を解決し、任意の粒子径の無機酸化物粒子を制御よく安定的に製造できる方法について鋭意研究を行って来た。その結果、加水分解反応液の反応開始時の電気伝導度を制御することによって粒子径を制御できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、加水分解触媒、水、電解質物質、及び溶媒よりなる反応液中で加水分解可能な有機金属化合物を加水分解して無機酸化物粒子を製造する際に、反応液の反応開始時の電気伝導度を制御することによって粒子径を制御することを特徴とする無機酸化物粒子の製造方法であり、又、他の発明は、アンモニア、

水、電解質物質、及びアルコールよりなる反応液中でアルコキシランを加水分解してシリカ粒子を製造する際に、反応液の反応開始時の電気伝導度（以下、開始時伝導度という）を制御することによって粒子径を制御することを特徴とするシリカ粒子の製造方法である。

【0008】以下、本発明の無機酸化物粒子径を制御できる無機酸化物粒子の製造方法について具体的に説明する。

【0009】本発明の無機酸化物粒子の製造は、溶媒、加水分解触媒、水、電解質物質よりなる反応液中で加水分解可能な有機金属化合物（以下、有機金属化合物ともいう）を加水分解することによって行われる。

【0010】通常、無機酸化物粒子の粒子径は、反応に用いる有機金属化合物量を変える方法で制御するが、本発明の方法では反応液の開始時伝導度によって粒子径を制御可能である。つまり反応に係る時間を変えることなく容易に粒子径の制御が可能である。

【0011】本発明において、粒子径とは無機酸化物粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子の長手方向の直径を測定し、その平均の直径を算出したものを言う。

【0012】本発明の電気伝導度は、反応液の電気抵抗の逆数で定義され、単位  $S/cm (= 1/\Omega \cdot cm)$  で表される。溶液の電気抵抗は、溶存する化学種によって電気抵抗の変化割合が違うため一概に言えないが、溶存するイオンの量によって変化する。また電気伝導度は、反応液中のイオン濃度、反応液の組成、反応液温度にも依存して変化する。

【0013】尚、電気伝導度の測定はいかなる方法を用いても良いが、白金電極、ホーイストンブリッジ等より構成される市販の電気伝導度計（例えば東亜電波工業製CM-11P）によって測定すればよい。

【0014】本発明における開始時伝導度とは、溶媒、加水分解触媒、水、電解質物質よりなる反応液を調製し、かつ適宜選択された反応温度に達した時の反応液の電気伝導度のことを言う。

【0015】この開始時伝導度の制御は反応液中のどの成分を用いても良いが、少量で電気伝導度を大きく変化する電解質物質が反応液の組成を大きく崩すことがないので好ましく使用される。即ち、溶媒、加水分解触媒、及び水の混合液を予め反応温度に保ち、電気伝導度を測定しながら電解質物質を目的電気伝導度に達するまで加える方法が好適で簡便である。

【0016】反応液の開始時伝導度で無機酸化物粒子径は決定されるが、使用する反応容器、反応容量、有機金属化合物類の添加速度等の合成条件によって異なる場合もあるため、使用する所定の合成条件で予め開始時伝導度と無機酸化物粒子径との検量線を求めておくことが好ましい。この検量線を用いれば反応液の開始時伝導度で無機酸化物粒子径を更に精度よく且つ再現性高く任意の粒径に制御できる。

【0017】本発明で使用する溶媒としては、反応原料である有機金属化合物を溶解することができ、水と一定の割合で均一に混合できるものであれば、特に制限されないが、一般に容易に入手可能な例えばメタノール、エタノール、iソープロパノール、エチレングリコール等のアルコールが好適に用いられる。また2種以上の溶媒を混合して用いてもよい。

【0018】本発明において、加水分解触媒および水を使用する。これらはそれぞれ単一で用いても良く、また両者を予め混合した溶液を用いても良い。反応液中の水の含有量は、用いる有機金属化合物や溶媒の種類等によって異なり一概に限定することができないが、一般に0.1～30重量%の範囲から選べば好適である。加水分解触媒の含有量も、用いる有機金属化合物や溶媒の種類等によって異なり一概に限定することができないが、1～10重量%の範囲にすることが好ましい。反応液における水および加水分解触媒の濃度が上記した各範囲より低い場合には、粒子径の成長が遅くなり、均一粒子径の無機酸化物粒子が得られない。また、上記した範囲より高い場合には、粒子径の成長が早くなるが均一粒子径の無機酸化物粒子が得られない。

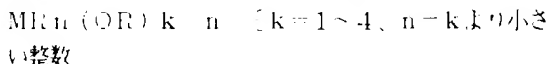
【0019】上記加水分解触媒としては、公知の塩基または酸加水分解触媒を使用することができるが、目的とする無機酸化物粒子の種類に応じて決定すれば良い。

【0020】無機酸化物粒子がシリカ、ジルコニア、チタニア、或はこれらの複合酸化物である場合は、アンモニウム；プロピルアミン、アニリン等のアミン類；ジメチルホルムアミド、アセトアミド等のアミド類などの塩基加水分解触媒が用いられる。無機酸化物粒子がアルミナ、或はアルミナを含む複合酸化物粒子であり、塩基加水分解触媒を用いると粒子が生成せずゲル体が生じってしまうような場合は、硫酸、塩酸等の鉱酸や、酢酸、クエン酸等の有機酸などの酸加水分解触媒を使用する。

【0021】次に本発明で用いる電解質物質としては、上記した溶媒、水を含む反応液に可溶であり、かつ溶媒、加水分解触媒、水と相互に反応しない物質であり、さらに本反応液中でイオン解離する物質であれば特に制限されない。代表的な物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、硝酸ナトリウム等の無機塩類、グルタミン酸ナトリウム、アスパラギン酸ナトリウム等の有機塩類等挙げることができる。該電解質物質は2種以上混合して使用しても良い。

【0022】電解質物質の含有量は、設定すべき電気伝導度の値、並びに有機金属化合物や溶媒の種類等により決定される。一般に、反応液の反応開始時の電気伝導度が0～10mS/cmとなるように使用する。反応液の反応開始時の電気伝導度が上記した範囲より高い場合には、粒子の凝集が起こり易くなるため均一粒子径の無機酸化物粒子が得にくい傾向にある。

【0023】本発明に使用する加水分解可能な有機金属化合物としては、代表的には、一般式



で表される金属アルコキシド、或はこれら金属アルコキシドを部分的に加水分解して得られる低縮合物が挙げられる。上記一般式において、Mは、Na、K、Ca、Al、Si、Ti、Zr等の金属元素を示し、Rはエチル基、ブチル基などのアルキル基を示す。

【0024】加水分解可能な有機金属化合物を具体的に例示すると、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のナトリウムアルコキシド、トリノルマルブトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム等のアルミニウムアルコキシド；テトライソプロポキシチタニウム、テトラノルマルブトキシチタニウム等のチタニウムアルコキシド；テトライソプロポキシジルコニウム、テトラノルマルブトキシジルコニウム等のジルコニウムアルコキシドなどが挙げられる。

【0025】これら有機金属化合物は、単独もしくは2種以上混合して用いてもよく、後者の場合は複合無機酸化物が生成する。

【0026】尚、前述のごとく有機金属化合物の反応量等のその他の反応条件によっても粒子径が変化するので、本発明を実施する場合は開始時伝導度以外の条件は一定にしておく必要がある。

【0027】本発明の加水分解反応条件は特に限定されないが、一般に、大気圧下、0～60℃で反応させる。

【0028】

【発明の効果】本発明の無機酸化物粒子を製造する際に反応液の反応開始時の電気伝導度を制御することによって、特に0.1～10μmの範囲で任意の粒子径の無機酸化物粒子を再現性よく安定的に製造することができる。

【0029】

【実施例】本発明を以下に示す実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0030】実施例1

攪拌機付きガラス製フラスコ中にメタノール1600ml、アンモニウム水(25重量%)356mlを加え、反応液温を10℃に保ち水酸化ナトリウム(5mole/l)少量ずつ加えて反応液の電気伝導度を2.15S/cmに合わせた。この反応液にテトラエトキシシラン(商品名エチルシリケート28、コルコート化学社製)のメタノール溶液(22重量%)163mlを25ml/h

の速度で滴々添加しシリカ粒子を合成した。シリカ粒子は遠心分離または自然沈降で反応液からの回収し、遠心分離または大量の溶媒を用いたデカンテーションで洗浄を行った。

【0031】得られたシリカ粒子の粒子径は、走査型電\*

\*子顕微鏡により観察の結果1.50 $\mu$ mであった。この反応を3回繰り返し合成再現性をみた。結果を表1に示した。

【0032】

【表1】

表1

	実施例1		
試行No.	No.1	No.2	No.3
反応開始時 電気伝導度	2.15 mS/cm	2.15 mS/cm	2.15 mS/cm
平均粒子径	1.50	1.52	1.51

【0033】比較例1

実施例1において、反応液の反応開始時電気伝導度での制御を行わなかった場合のシリカ粒子の合成結果を比較

例1に示した。電解質物質の添加量を6.7mmolにし、20

分以外はすべて実施例1と同様に行った。表2に結果を示す。

【0034】

【表2】

表2

	比較例1		
試行No.	No.1	No.2	No.3
NaOH量	6.7 mmol	6.7 mmol	6.7 mmol
平均粒子径	1.50	1.65	1.20

【0035】実施例2～4

実施例1において、水酸化ナトリウムの添加量を変えて表3に示す開始時伝導度にした以外はすべて実施例1と同様に行った。結果を併せて表3に示す。これから、開始時伝導度と粒子径にはほぼ直線関係があることがわかる。

【0036】

【表3】

表3

	反応時開始時 電気伝導度 (mS/cm)	平均粒子径 ( $\mu$ m)
実施例2	5.00	9.10
実施例3	1.25	1.50
実施例4	0.20	0.20

★【0037】実施例5～9

実施例1において、水酸化ナトリウムに変えて表4に示す電解質物質を使用した以外はすべて実施例1と同様に行った。結果を併せて表4に示す。

【0038】

【表4】

	電解質物質の種類	電気伝導度 (mS/cm)	平均粒子径 ( $\mu$ m)
実施例5	塩化ナトリウム	1.25	0.65
実施例6	塩化アンモニウム	1.26	0.68
実施例7	硝酸銀	1.24	0.65
実施例8	グルタミン酸ソーダ	1.26	0.69
実施例9	水酸化ナトリウム+ 塩化ナトリウム	1.25	0.65

## 【0039】実施例10~13

実施例1において、テトラエトキシシランに変えてトリ  
エトキシフェニルシランを用い且つ開始時伝導度を変化  
させた以外はすべて実施例1と同様に行った。表5に結

\*果を示す。開始時伝導度と粒子径にはほぼ直線関係が認め  
られる。

【0040】

【表5】

表5

	アルコキシシラン類	電気伝導度 (S/cm)	平均粒子径 ( $\mu$ m)
実施例10	トリエトキシフェニルシラン	3.01	1.80
実施例11	トリエトキシフェニルシラン	1.50	0.60
実施例12	トリエトキシフェニルシラン	1.13	0.30
実施例13	トリエトキシフェニルシラン	0.90	0.20

## 【0041】実施例14~16

攪拌機付きガラス製フラスコ中にメタノール1600ml  
1、アンモニア水(25重量%)356mlを加え、反  
応液温を20℃に保ち水酸化ナトリウム(5mol  
1)少量ずつ加え反応液の電気伝導度を所定値に合わせ  
た。この反応液に予め0.1%塩酸を加え、室温で2時  
間予備加水分解したテトラエトキシシラン(商品名エチ  
ルシリケート28、コロコート化学社製)のメタノール  
溶液(18重量%)163ml、及びテトラ n-ブ  
キシチタン(日本曹達社製)のメタノール溶液(9重量%

※%)72mlをそれぞれ25ml/hの速度で同時に滴  
々添加しシリカーチタニア粒子を合成した。シリカーチ  
タニア粒子は遠心分離または自然沈降で反応液からの回  
収し、遠心分離または大量の溶媒を用いたデカンテーシ  
ョンで洗浄を行った。

【0042】表6に反応液の反応開始時電気伝導度を  
変えた場合の結果を示す。これから、開始時伝導度と粒  
子径にはほぼ直線関係があることがわかる

【0043】

【表6】

9  
表6

	有機金属化合物	混合比 (wt%)	電気伝導度 (S/cm)	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例14	テトラヒドリン	80	1.50	0.96
	テトラ-n-ブチルチタニウム	20		
実施例15	テトラヒドリン	80	1.10	0.63
	テトラ-n-ブチルチタニウム	20		
実施例16	テトラヒドリン	80	0.90	0.45
	テトラ-n-ブチルチタニウム	20		